

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОВАЛЕНТНОСТИ ИОНА Tb³⁺ В ЭЛЪПАСОЛИТЕ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. А. Фомичева¹, А. А. Корниенко², Е. Б. Дунина²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²Витебский государственный технологический университет,
Витебск

E-mail: Famichova@mail.ru; A_A_Kornienko@mail.ru

Для улучшения описания штарковской структуры мультиплетов предлагается использовать модифицированную теорию кристаллического поля [1], в которой учтено, что возбужденные конфигурации с переносом заряда и конфигурации противоположной четности избирательно (аномально) влияют на отдельные мультиплеты. Данная зависимость описывается формулой [1]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (1)$$

Здесь Δ_d – энергия возбужденной конфигурации $4f^{N-1}5d$; Δ_{ci} – энергия конфигурации с переносом заряда.

Обычно определяющий вклад в параметры \tilde{G}_q^k дают конфигурации противоположной четности и конфигурации с переносом заряда. Но поскольку лантаноиды в эльпасолитах занимают центрально-симметричные позиции, то слагаемое $\left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d)$, соответствующее

конфигурации противоположной четности, равно нулю и в этом случае гамильтониан (1) можно записать в следующем виде [2]:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k. \quad (2)$$

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [3]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (3)$$

Здесь суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения.

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [3]:

$$\begin{aligned}\tilde{J}^2(b) &\approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2] \\ \tilde{J}^4(b) &\approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2] \\ \tilde{J}^6(b) &\approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2]\end{aligned}\quad (4)$$

где γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности.

С помощью стандартной и модифицированной теории кристаллического поля был выполнен анализ штарковской структуры мультиплетов иона Tb^{3+} в эльпасолите $\text{Cs}_2\text{NaTbCl}_6$. Для расчетов были выбраны тринадцать неперекрывающихся мультиплетов [4].

Характер расщепления мультиплетов и количество компонент зависят от симметрии поля. В эльпасолитах ион Tb^{3+} занимает позиции с локальной симметрией O_h . Для симметрии O_h гамильтониан, полученный в одноэлектронном приближении, имеет два независимых параметра кристаллического поля B_0^4 и B_0^6 . В приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия гамильтониан кристаллического поля (2) дополнительно содержит параметры Δ_{ci} , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, а также в неявном виде содержит параметры ковалентности $\gamma_{\sigma f}$ и $\gamma_{\pi f}$ (4).

Применение новой теории позволило уменьшить среднеквадратичное отклонение теоретических значений энергии от экспериментальных на 17% по сравнению с одноэлектронным приближением. В результате расчетов также были определены параметры кристаллического поля и параметры ковалентности.

1. *Dunina E. B., Kornienko A. A., Fomicheva L. A.* // Cent. Eur. J. Phys. 2008. V. 6, № 3. P. 407–414.
2. *Фомичева Л. А., Корниенко А. А., Дунина Е. Б.* // ЖПС. 2010. V. 77, № 2. С. 173–178.
3. *Корниенко А. А.* Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск, 2003. 128 с.
4. *Morrison I. D., Berry A. J., Denning R. G.* // Molecular Physics. 1999. V. 96, No. 1. P. 43–51.